

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



(19) 日本国特許庁 ( J P )                      (12) 特 許 公 報 ( B 2 )                      (11) 特許番号  
第2599753号  
(45) 発行日    平成 9 年 (1997) 4 月 16 日                      (24) 登録日    平成 9 年 (1997) 1 月 9 日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>                      識別記号                      F I  
H01F    7/02                      H01F    7/02                      Z  
          41/02                      41/02                      G

請求項の数 4    (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願昭63-96493	(73) 特許権者	999999999 日立金属株式会社 東京都千代田区丸の内 2 丁目 1 番 2 号
(22) 出願日	昭和63年 (1988) 4 月 19 日	(72) 発明者	國分 文陽 埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地    日立金属 株式会社熊谷工場内
(65) 公開番号	特開平1-268004	(72) 発明者	清水 元治 埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地    日立金属 株式会社熊谷工場内
(43) 公開日	平成 1 年 (1989) 10 月 25 日	(74) 代理人	弁理士 大場 充
		審査官	植松 伸二

(54) 【発明の名称】 耐食性を改善した R-TM-B 系永久磁石及び製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 R (ここで R は、 Y を含む希土類元素の 1 種又は 2 種以上の組合わせ)、 TM (ここで TM は、 Fe, Co を中心とする遷移金属であって、一部を他の金属元素又は非金属元素で置換してよい。)、 B (硼素) からなる R-TM-B 系永久磁石において、該永久磁石体の表面に無光沢金属メッキ層を設け、その上にピンホールのない被覆層を 1 層以上設けたことを特徴とする R-TM-B 系永久磁石。

【請求項 2】 無光沢金属メッキ層が無光沢 Ni メッキ層であって、ピンホールのない被覆層が光沢 Ni メッキ層である請求項 1 に記載の R-TM-B 系永久磁石。

【請求項 3】 R (ここで R は、 Y を含む希土類元素の 1 種又は 2 種以上の組合わせ)、 TM (ここで TM は、 Fe, Co を中心とする遷移金属であって、一部を他の金属元素又

2

は非金属元素で置換してよい。)、 B (硼素) からなる R-TM-B 系永久磁石を所定形状に加工後、該永久磁石の少なくとも表層部を 600~1000℃ に加熱保持した後、エッチングし、無光沢金属メッキをし、次いでその上にピンホールの少ない被覆層を 1 層以上設けることを特徴とする耐食性を改善した R-TM-B 永久磁石の製造方法。

【請求項 4】 ピンホールの少ない被覆層が、金属メッキ、クロメート皮膜、樹脂膜の順に積層されたものである請求項 1 に記載の耐食性を改善した R-TM-B 系永久磁石。

【発明の詳細な説明】

〔産業上の利用分野〕

本発明は、 R-TM-B 系永久磁石であって、特に多層金属メッキ層により耐食性を著しく改善したものに關す

る。

#### 〔従来の技術〕

電気・電子機器の高性能・小型化に伴って、その一部品たる永久磁石にも同様の要求が強まってきた。すなわち、以前の最強の永久磁石は希土類・コバルト（R-Co系）であったが、近年、より強力なR-TM-B系永久磁石が台頭してきた（特公昭61-34242号公報）。ここにRはYを含む希土類元素の1種又は2種以上の組合わせであり、TMはFe, Co等の遷移金属を中心として、一部を他の金属元素又は非金属元素で置換したもの、Bは硼素である。

従来のR-Co系磁石は、Coを多量に含有するために、元来耐食性があり表面処理を必要とするのは装飾品等に限られていた。

すなわち、R-Co系磁石を無侵食脱脂したのち、下地処理として無光沢ニッケルメッキを施し、次いで金メッキ等の各種メッキ処理を行う表面処理方法が知られていた（特開昭53-114737号）。

ここで、無侵食脱脂とは、例えばトリクロルエチレン洗浄→乳化脱脂→水洗→煮沸脱脂→水洗という脱脂法を用いる。また無光沢ニッケルメッキとは、種々の方法があるが、ワット浴において光沢剤を添加することなく高速度でメッキを行なうものであって、密着性が良く、歪の少ないメッキである。

その他にメッキしたR-Co磁石として、脱脂したのち、銅メッキを施し、さらにニッケルメッキを施し発明（特開昭57-66604号）や、各種メッキを行なうことにより機械的郷土も併せて向上する発明（特開昭49-86896号）が知られている。

なお、多層メッキとして一般的鋼材の表面処理方法が知られている。これはニッケルの自食作用を利用するものであって、素材表面にまずイオウ含有量が0.01%以下の無光沢ニッケルメッキ（ワット浴のまま）あるいは、半光沢ニッケルメッキを施す。この場合、半光沢ニッケルメッキの光沢剤にはイオウを含まない第2光沢剤、例えば1,4ブチンジオール、プロパギルアルコール等が使用される。なおワット浴から析出させた無光沢ニッケルメッキ膜中にはイオウが0.01%あるいはそれ以下の量が共析している（金属表面技術協会編：金属表面技術便覧P. 286（1984））。次にその上層として光沢あるいは半光沢ニッケルメッキ層を設けるものである。この場合、光沢剤として、イオウを含有する光沢剤（主として第1光沢剤）、例えばサッカリン、1,5ナフタリンジスルホン酸ナトリウム等が使用され、ニッケルメッキ膜中に0.03~0.08%のイオウが含有される（金属表面技術協会編：金属表面技術便覧P. 286（1984））。これは、上層を犠牲メッキとして腐食を横方向に進め（このため犠牲メッキの腐食は促進される）素材方向への腐食を食い止めるものである。

ここで二層ニッケルメッキでの上層の厚さは全ニッケ

ルメッキの厚さのほぼ20%程度にするのが原則であると言われている。

また、三層ニッケルメッキも知られている（金属表面技術協会編：金属表面技術便覧p. 287~288（1984））。

更にニッケルメッキにおいては、一般にスルファミン酸浴を用いることにより展延性に富み、電着応力も低く、厚づけ、電鍍に適することが知られている（同上p. 290）。

#### 〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし、従来の表面処理は素材がそれ自体耐食性を有するR-Co系磁石か、又は一般の鋼材の表面を対象として開発されたものであったため、そのまま素材自体の耐食性が著しく悪く、一般鋼材よりも劣るR-TM-B系磁石に適用すると、以下のような問題点があった。

(1) R-Co系磁石と比べて、R-TM-B系磁石は加工による影響を受けやすく、加工変質層が厚い。従って、従来の多層メッキをそのまま施したのでは、加工変質層を起点として被覆層が全体的に剥離するという問題点があった。

(2) また、素材とメッキ層との組合わせのちがいに、内部応力がR-Co系磁石の場合よりはるかに大きく、その結果メッキ層に亀裂が入り、耐食性が著しく劣化するという問題点もあった。

従って、本発明の目的は、耐食性の著しく改善されたR-TM-B系永久磁石を提供することにある。

#### 〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、R（ここでRは、Yを含む希土類元素の1種又は2種以上の組合わせ）、TM（ここでTMは、Fe, Coを中心とする遷移金属であって、一部を他の金属元素又は非金属元素で置換してよい。）、B（硼素）からなるR-TM-B系永久磁石において、該永久磁石体の表面に無光沢金属メッキ層を設け、その上にピンホールの少ない被覆層を1層以上設けたことを特徴とするR-TM-B系永久磁石である。

本発明において、TMの一部を置換する元素は、その添加目的に応じて、Ga, Al, Ti, V, Cr, Mn, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, Ge, Sb, Sn, Bi, Ni他を添加でき、本発明はいかなるR-TM-B系磁石にも適用できる。また、その製造方法は焼結法、溶湯急冷法、あるいはそれらの変形法のいずれの方法でもよい。

本発明において、無光沢金属メッキ層はR-TM-B系磁石本体との密着性が良好であるために必須の層である。また残留応力が少なく良質である。製造方法としては、フレオン等の有機溶剤による脱脂の後にスルファミン酸ニッケルメッキあるいはワット浴ニッケルメッキを施すのが良い。電流密度は1~20A/dm<sup>2</sup>が良く、より好ましくは1.5~2A/dm<sup>2</sup>がよい。メッキ層の厚さは10~15μmが最適である。

ここで重要なのは、R-TM-B系磁石素材の前処理であって、特に加工変質層の除去が重要である。すなわ

ち、R-TM-B系磁石は研削、切断等の加工を施されるが、この際に加工変質層が形成され、その厚みは一般に60 $\mu$ m程度であり、R-Co系磁石のそれに比べて数倍厚い。従来は、そのまま多層メッキを施されていたのであるが、それでは加工変質層のところから層状に被膜がはがれてしまうことが多かった。

そこで本発明者は、600~900℃にR-TM-B系磁石素材を加熱保持することにより加工変質層を著しく減少させることができることを知見した。すなわち、一般に表面に露出した結晶粒界に極めて参加しやすい希土類元素が濃化（その結果、Nd-Fe共晶組成に近い組成を示す。）するR-TM-B系磁石の特徴から、粒界が選択腐食され、孔食の原因となり耐食性が悪化するのであるが、600℃以上の加熱によってNd-Fe共晶（共晶点温度が640℃）に近い組成を有する粒界が局部に液晶となり、小孔を充填する結果、かかる小孔が消滅するためと考えられる。なお、実際のR-TM-B系磁石においてはNd-Fe共晶温度よりも少し低い600℃から本発明の効果があるが、1000℃を越える場合は磁石表面の酸化が促進させるので好ましくない。

次いでフレオン等の脱脂を施し、酸洗等のエッチングを施し、無光沢金属メッキ処理を行なう。

無光沢金属メッキは素材との密着性が良く、また電着応力も小さいものであるが、柱状晶組織を有するために隙間が多く、この層だけでは耐食性が不十分である。

そこで、本発明では、更にその上にピンホールのない被覆層を1層以上設けることを特徴とする。ピンホールの少ない被覆層としては金属メッキ層、化成皮膜層、ライニング、コーティング等何でもよいが、光沢ニッケルメッキ又は半光沢ニッケルメッキが適当である。下層と同種金属の方が電気化学的腐食を生じるおそれがないからである。光沢ニッケルメッキはワット浴、ハウフツ化浴、スルファミン酸浴のいずれでもよく、ワット浴で十分である。本発明において、光沢剤は第1光沢剤としては、1,5ナフタレンジスルホン酸ナトリウム、1,3,6ナフタレントリスルホン酸ナトリウム、サッカリン、パラトルエンスルホンアミド等が、第2光沢剤としてはホルムアルデヒド、1,4ブチンジオール、プロパギルアルコール、エチレンシアンヒドリン等が使える。

この被覆層の厚さは10~15 $\mu$ m程度が好適であり、公知の多層ニッケルメッキの場合には、この層となる上層メッキの厚さは全ニッケルメッキの厚さのほぼ30%程度にするのが原則であるが、本発明においてはそのような制約はない。これは、本発明の多層メッキが、いわゆる自食作用による犠牲メッキではなく、無光沢メッキ層と相補って発明の効果を紹来するためと考えられる。

事実、本発明に係るR-TM-B系磁石は、耐食性試験においても両層とも腐食されることなく素材を保護する効果が確認された。

なお、本発明において、多層メッキ層は2層に限定さ

れず、素材表面にNi, Cr等の無光沢メッキ層を設ければ、その上層はピンホールをなくすればよく、クロメート処理ののちに樹脂コーティングすることにより更に耐食性は改善される。

また、本発明においては、メッキ層における残留水素に著しく少なく、水素脆性がない。従来のメッキにおいてはメッキ直後に200℃前後の数時間ベーキングを必要としていたの比べると、工程が省略され、かつ耐食性も顕著に向上する。水素残留量が少ない原因は不明であるが、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B金属間化合物を主体とする主相と、Rが濃化したRリッチ相と、Feが濃化したFeリッチ相からなり、化学的に活性な希土類元素と鉄から大部分なるR-TM-B系磁石の粒界構造と何かの関連がありそうである。というのは、SmCo磁石においては本発明の効果が生じないからである

〔実施例〕

（実施例1）

Nd (Fe<sub>0.70</sub>Co<sub>0.2</sub>B<sub>0.07</sub>Ga<sub>0.03</sub>)<sub>0.0</sub>なる組成の合金をアーク溶解にて作製し、得られたインゴットをスタンプミル及びディスクミルで粗粉碎した。粉碎媒体としてN<sub>2</sub>ガスを用いジェットミルで微粉碎を行ない粉碎粒度3.5 $\mu$ m (FSSS) の微粉碎粉を得た。

得られた原料粉を15K0eの磁場中で横磁場成形（プレス方向と磁場方向が直交）した。成形圧力は2トン/cm<sup>2</sup>であった。本成形体を真空中で1090℃×2時間で焼結した。焼結体を18×10×6mm寸法に切り出し、次いで900℃のアルゴン雰囲気化中に1時間加熱保持した後に急冷し、温度を600℃に保持したアルゴン雰囲気炉で1時間保持した。この熱処理前の試料の加工変質層は80 $\mu$ m程度あったものが、熱処理後には30 $\mu$ mまで減少していた。

こうして得られた試料を、歪取り熱処理を施さないままのものを比較例として、以下の表面処理を行なった。

すなわち、前記試料片をフレオンで脱脂し、酸洗したのち、第1表に示す作業条件で無光沢スルファミン酸ニッケルメッキを施し、その上に光沢スルファミン酸ニッケルメッキを施した実施例と、比較例として磁石表面に第1表に示す種々のメッキを行なった。

第2表に実施例と比較例を対比して示す通り、本発明においては磁気特性を劣化させることなく耐食性を著しく向上し得ることがわかる。

第2表において、耐酸化性を示す指標として、前記試験片を120℃の温度、100℃の湿度の雰囲気中に3日間放置した場合（プレッシャー・クッカー・テスト (PCT)）、試験片の酸化増量、酸化膜厚、テープ剥離テスト、及び外観目知を選んだ。酸化膜厚は酸化膜の最大厚みで表わしてある。

テープ剥離テストは、PCT後の試験片に巾18mmの市販のセロテープを貼りつけて、はがしたときの被覆膜のハガシの有無を目視で観察するものである。

なお、試料数は各例40個を取った。第2表、第3表に

示す数値は40個の平均値を示す。

第 1 表

	試料番号	処理	電流密度 (A/dm <sup>2</sup> )	液温 (℃)	処理時間 (時間)	メッキ厚 (μm)
本発明	1	歪取り熱処理あり→無光沢Niメッキ→光沢ニッケルメッキ	1.5	45	2	12
比較例	2	歪取り熱処理なし→無光沢Niメッキ→光沢ニッケルメッキ	1.5	45	2	12
	3	歪取り熱処理あり→光沢Ni	1.5	45	2	12
	4	歪取り熱処理あり→通常Niメッキ	2	50	1	10
	5	歪取り熱処理あり→Cu下地メッキ→通常Niメッキ	下地 1 Ni 2	50 50	0.1 1	1 12

第 2 表

	試料番号	磁気特性			酸化増量 (mg/cm <sup>2</sup> )	酸化被膜 (μm)	テープ剥離テスト	外観目視
		Br (KG)	iHc (KOe)	(BH) <sub>max</sub> (MGOe)				
本発明	1	12.50	16.0	35.0	0.04	0	ハガレなし	発錆なし
比較例	2	12.43	15.0	34.2	0.12	0.02	2/40 ハガレ	1/40 発錆
	3	12.45	15.4	34.4	0.10	0.08	3/40 ハガレ	1/40 発錆
	4	12.42	15.6	34.1	0.18	0.06	5/40 ハガレ	2/40 発錆
	5	12.46	15.2	34.6	0.14	0.05	4/40 ハガレ	3/40 発錆

また、フェロキシル試験 (JIS H8617) によってピンホールの有無を調べた結果を第 3 表に示す。光沢ニッケルメッキを施すことによってピンホールのない外層被膜の得られるのがわかる。

第 3 表

	試料番号	1cm <sup>2</sup> 当りのはん点数
本発明	1	0
比較例	2	1
	3	2
	4	4
	5	3

本発明に係る R-TM-B 系永久磁石の断面組織写真を第 1 図及び第 2 図に示す。倍率は300倍である。写真 1 は試料の平坦個所、写真 2 は試料のエッジコーナ部を示すが、共に均一な膜厚であり、ピンホール、クラックがない良好な膜が得られることがわかる。また、素材と無光沢メッキ層の間にわずかに加工変質層が残留しているのが見える。無光沢メッキ層と光沢メッキ層との中間には何らかの中間層が見られる。この層が不働態を作っ

いるために、本発明においては、単に無光沢メッキ層の素地密着の良さと、光沢メッキ層のピンホールがないことの両効果の総和ではなく、それ以上に耐食効果が得られるものと思われる。

(実施例 2)

実施例 1 で得られた試料を更に濃度 6.0g/ℓ (pH=1.3) の無水クロム酸液に 50℃ で 5 分間浸漬し、常温放冷で乾燥しクロメート処理をした。それを実施例 1 と同様に評価したところ酸化増量 0.03mg/cm<sup>2</sup> であった。また、クロメート処理後、磁石を陰極、SUS316 材を陽極とし、温度 29℃、電圧 180V、4 分の条件で電着させ、熱硬化によって架橋反応をおこさせて凝固塗着 (電着塗装) させた。試料の酸化増量は 0.01mg/cm<sup>2</sup> と極めて耐食性が良いものであった。なお、実施例ではスルファミン酸ニッケル浴を用いた例を示したが、その他のメッキ浴例えばワットニッケル浴、ハウフツ化物ニッケル浴でも同様の効果が得られる。また、ニッケル以外の他の金属或いは合金による組み合わせでも同様の効果が得られる。

〔発明の効果〕

本発明によれば、希土類と鉄を主体として磁石において、従来の多層金属メッキでは不十分であった耐食性の顕著な向上が計れ、かかる高性能磁石の用途を著しく拡

大する効果が達成できる。

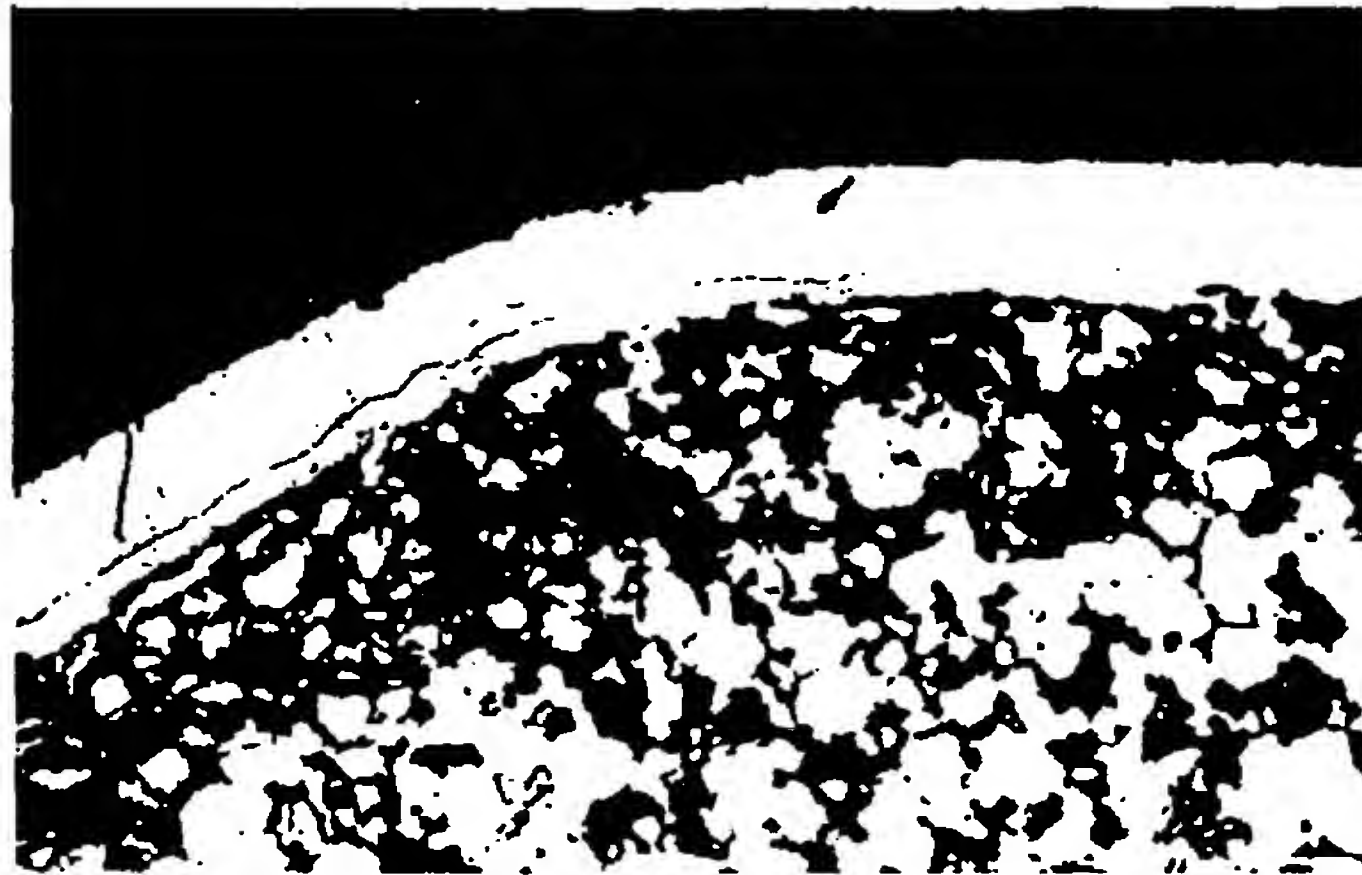
【図面の簡単な説明】

第 1 図、第 2 図は各々、本発明の一実施例による断面金属組織写真を示す。

【第 1 図】



【第 2 図】



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

---

## Bibliography

---

(19) [Publication country] Japan Patent Office (JP)  
(12) [Kind of official gazette] Patent official report (B-2)  
(11) [Patent number] No. 2599753  
(24) [Registration date] January 9, Heisei 9 (1997)  
(45) [Publication date] April 16, Heisei 9 (1997)  
(54) [Title of the Invention] The R-TM-B system permanent magnet and the manufacture approach of having improved corrosion resistance  
(51) [International Patent Classification (6th Edition)]  
H01F 7/02  
41/02  
[FI]  
H01F 7/02 Z  
41/02 G  
[The number of claims] 4  
[Number of Pages] 5  
(21) [Application number] Japanese Patent Application No. 63-96493  
(22) [Filing date] April 19, Showa 63 (1988)  
(65) [Publication No.] JP,1-268004,A  
(43) [Date of Publication] October 25, Heisei 1 (1989)  
(73) [Patentee]  
[Identification Number] 999999999  
[Name] Hitachi Metals, Ltd.  
[Address] 2-1-2, Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo  
(72) [Inventor(s)]  
[Name] Kokubu \*\*\*\*  
[Address] 5200, Mikajiri, Kumagaya-shi, Saitama-ken Inside of the Hitachi Metals KUMAGAI CO., LTD. works  
(72) [Inventor(s)]  
[Name] Shimizu Motoharu  
[Address] 5200, Mikajiri, Kumagaya-shi, Saitama-ken Inside of the Hitachi Metals KUMAGAI CO., LTD. works  
(74) [Attorney]  
[Patent Attorney]

[Name] Oba \*\*

[Judge] Uematsu Growth 2

[JP,2599753,B]

**\* NOTICES \***

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

(57) [Claim(s)]

[Claim 1] R (one sort or two sorts or more of combination of rare earth elements in which R contains Y here), TM (TM here) it is the transition metals consisting mainly of Fe and Co, and other metallic elements or nonmetallic elements may permute a part. The R-TM-B system permanent magnet characterized by having prepared the mat metal deposit in the front face of this permanent magnet object, and preparing one or more layers of enveloping layers with few pinholes on it in the R-TM-B system permanent magnet which consists of B (boron).

[Claim 2] The R-TM-B system permanent magnet according to claim 1 whose mat metal deposit is a mat nickel deposit and whose enveloping layer with few pinholes is a gloss nickel deposit.

[Claim 3] R (one sort or two sorts or more of combination of rare earth elements in which R contains Y here), TM (TM here) it is the transition metals consisting mainly of Fe and Co, and other metallic elements or nonmetallic elements may permute a part. After processing into a predetermined configuration the R-TM-B system permanent magnet which consists of B (boron), The manufacture approach of a R-TM-B permanent magnet of having improved the corrosion resistance which etches, carries out mat metal plating and is characterized by subsequently to a it top preparing one or more layers of enveloping layers with few pinholes after [ this permanent magnet ] carrying out heating maintenance of the surface section at least at 600-1000 degrees C.

[Claim 4] The R-TM-B system permanent magnet with which the enveloping layer with few pinholes has improved the corrosion resistance according to claim 1 by which a laminating is carried out to the order of metal plating, a chromate film, and the resin film.

[Detailed Description of the Invention]

[Industrial Application]

This invention is a R-TM-B system permanent magnet, and relates to what has improved corrosion resistance remarkably especially by the multilevel-metal deposit.

[Description of the Prior Art]

The same demand also as the 1 components slack permanent magnet has become strong with the high performance and a miniaturization of the electrical and electric equipment. That is, although the strongest former permanent magnets were rare earth and cobalt (R-Co system), the recent years more powerful R-TM-B system permanent magnet has gained power (JP,61-34242,B). The thing and B to which R is one sort or two sorts or more of combination containing Y of rare earth elements, and TM permuted the part here with other metallic elements or nonmetallic elements centering on transition metals, such as Fe and Co, are boron.

Since the conventional R-Co system magnet contained Co so much, there being corrosion resistance originally and needing surface treatment was restricted to accessories etc.

That is, after carrying out non-eaten away away cleaning of the R-Co system magnet, mat nickel plating was performed as surface treatment, and the surface treatment approach of subsequently performing various plating processings, such as gold plate, was learned (JP,53-114737,A).

Here, the degreasing method for example, of trichloroethylene washing -> emulsion cleaning -> rinsing -> boiling cleaning -> rinsing in non-eaten away away cleaning is said. Moreover, although mat nickel plating has various approaches, without adding a brightener in a Watts bath, it plates by being high-speed, and adhesion is good and is little distorted plating.

In addition, as a plated R-Co magnet, after degreasing, coppering is performed, nickel plating is performed further and invention (JP,57-66604,A) and invention (JP,49-86896,A) they also combine a mechanical hometown and improves by performing various plating are known.

In addition, the surface treatment approach of common steel is learned as composite plating. As for this, a sulfur content first performs 0.01% or less of mat nickel plating (it continues being a Watts bath) or semigloss nickel plating to a raw material front face using the autophagy of nickel. In this case, the 2nd brightener which does not contain sulfur, 1 [ for example, ], four butynediols, propargyl alcohol, etc. are used for the brightener of semigloss nickel plating. In addition, into the mat nickel-plating film deposited from the Watts bath, the amount not more than 0.01% or it is carrying out [ sulfur ] the eutectoid (the volume for metal Surface Finishing Society of Japan:

surface-of-metal technical handbook P.286 (1984)). Next, gloss or a semigloss nickel-plating layer is prepared as the upper layer. In this case, the brightener containing sulfur (mainly the 1st brightener), for example, saccharin, 1, 5 naphthalene disulfon acid sodium, etc. are used as a brightener, and 0.03 - 0.08% of sulfur contains in the nickel-plating film (the volume for metal Surface Finishing Society of Japan: surface-of-metal technical handbook P.286 (1984)). This advances corrosion to a longitudinal direction by considering the upper layer as sacrifice plating (for this reason, the corrosion of sacrifice plating is promoted), and consumes and stops the corrosion to the direction of a raw material.

It is said to be a principle here to make thickness of the upper layer in bilayer nickel plating into about about 20% of the thickness of all nickel plating.

Moreover, three-layer nickel plating is also known (the volume for metal Surface Finishing Society of Japan; surface-of-metal technical handbook p.287-288 (1984)).

Furthermore, in nickel plating, it is known by generally using a sulfamic acid bath that it is rich in plasticity, stress in electrodeposits is also low, and it is suitable for thickness attachment and electrocasting (same as the above p.290).

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

however, the R-Co system magnet with which, as for the conventional surface treatment, a raw material has corrosion resistance in itself -- or since it was developed for the front face of common steel, as it is, the corrosion resistance of the raw material itself was remarkably bad, and when applied to the R-TM-B system magnet inferior to common steel, there were the following troubles.

(1) Compared with a R-Co system magnet, a R-TM-B system magnet tends to be influenced by processing, and its damaged layer is thick. Therefore, in having performed the conventional composite plating as it was, there was a trouble that an enveloping layer exfoliated on the whole with a damaged layer as the starting point.

(2) Moreover, there was also a trouble that it was farther [ than the case where internal stress is a R-Co system magnet ] large, a crack went into a deposit as a result, and corrosion resistance deteriorated remarkably by the difference in the combination of a raw material and a deposit.

Therefore, the object of this invention is to offer the corrosion resistance R-TM-B system permanent magnet improved remarkably.

[Means for Solving the Problem]

This invention is R (one sort or two sorts or more of combination of rare earth elements in which R contains Y here), and TM (TM here). it is the transition metals consisting mainly of Fe and Co, and other metallic elements or nonmetallic elements may permute

a part. In the R-TM-B system permanent magnet which consists of B (boron), it is the R-TM-B system permanent magnet characterized by having prepared the mat metal deposit in the front face of this permanent magnet object, and preparing one or more layers of enveloping layers with few pinholes on it.

In this invention, the element which permutes a part of TM can add Ga, aluminum, Ti, V, Cr, Mn, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, germanium, Sb, Sn, Bi, nickel, etc. according to the addition object, and this invention can be applied to any R-TM-B system magnets. Moreover, a sintering process, a molten metal quenching method, or which approach of those displacement methods is sufficient as the manufacture approach.

In this invention, since the mat metal deposit has good adhesion with a R-TM-B system magnet body, it is an indispensable layer. Moreover, residual stress is good few. As the manufacture approach, it is good after cleaning by organic solvents, such as Freon, to perform sulfamic acid nickel plating or Watts bath nickel plating. 1 - 20 A/dm<sup>2</sup> of current density is good, and its 1.5 - 2 A/dm<sup>2</sup> is more preferably good. The thickness of a deposit has optimal 10-15 micrometers.

Pretreatment of a R-TM-B system magnet raw material is important, and especially clearance of a damaged layer is important for it here. That is, although grinding, cutting, etc. are processed into a R-TM-B system magnet, a damaged layer is formed in this case, and generally that thickness is about 60 micrometers, and is several times thicker compared with it of a R-Co system magnet. Although composite plating was performed as it was conventionally, then, the coat peeled in the shape of a layer from the place of a damaged layer in many cases.

Then, this generating person did the knowledge of the ability to decrease a damaged layer remarkably to 600-900 degrees C by carrying out heating maintenance of the R-TM-B system magnet raw material. Namely, although selective corrosion of the grain boundary is carried out, it causes pitting and corrosion resistance gets worse from the description of a R-TM-B system magnet that the rare earth elements which are very easy to participate in the grain boundary generally exposed to the front face condense (consequently, the presentation near a Nd-Fe eutectic presentation is shown.) As a result of the grain boundary which has the presentation near a Nd-Fe eutectic (eutectic-point temperature is 640 degrees C) serving as liquid crystal at a part and filling it up with a stoma with heating of 600 degrees C or more, it thinks for this stoma to disappear. In addition, although there is effectiveness of this invention in a actual R-TM-B system magnet from 600 degrees C somewhat lower than Nd-Fe eutectic temperature, since oxidation on the front face of a magnet makes it promote when exceeding 1000 degrees C, it is not desirable.

Subsequently, Freon etc. is degreased, acid washing etc. is etched and mat metal plating processing is performed.

Although adhesion with a raw material is good and stress in electrodeposits's is small, since it has a columnar crystal organization, mat metal plating has many clearances, and just this layer is [ corrosion resistance ] insufficient.

So, in this invention, it is characterized by preparing one or more layers of enveloping layers with few pinholes on it further. Although a metal deposit, a chemical film layer, lining, coating, etc. are good anything as an enveloping layer with few pinholes, gloss nickel plating or semigloss nickel plating is suitable. It is because there is no possibility that the direction of a lower layer and a metal of the same kind may produce galvanic corrosion. Any of a Watts bath, a HOUFUTSU-ized bath, and a sulfamic acid bath are sufficient as gloss nickel plating, and a Watts bath is enough as it. In this invention, as for a brightener, 1, 5 naphthalene disulfon acid sodium, 1 and 3, 6 naphthalene tris RUHON acid sodium, saccharin, a PARATORU en sulfonamide, etc. can use formaldehyde, 1, four butynediols, propargyl alcohol, ethylene cyanohydrin, etc. as the 2nd brightener as the 1st brightener.

Although about 10-15 micrometers is suitable for the thickness of this enveloping layer, and a principle makes thickness of the upper plating used as this layer about about 30% of the thickness of all nickel plating in being well-known multilayer nickel plating, there is such no constraint in this invention. this is considered for having carried out the effect of the invention since \*\*, as for not sacrifice plating but the mat deposit and complementation of this invention according [ composite plating ] to the so-called autophagy.

In fact, the effectiveness that the R-TM-B system magnet concerning this invention protected a raw material, without corroding both layers also in a corrosion resistance test was checked.

In addition, in this invention, if a composite plating layer is not limited to two-layer but mat deposits, such as nickel and Cr, are prepared in a raw material front face, corrosion resistance will improve further by carrying out resin coating after chromate treatment that the upper layer should just lose a pinhole.

Moreover, in this invention, it is remarkably few in the residual hydrogen in a deposit, and there is no hydrogen embrittlement in it. A process is skipped compared with having needed several hour baking around 200 degrees C immediately after plating in the conventional plating, and corrosion resistance also improves notably. Although the cause with few amounts of hydrogen residuals is unknown, it is likely to consist of the main phase which makes a  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  intermetallic compound a subject, an R rich

phase to which R condensed, and a Fe rich phase to which Fe condensed, and there are likely to be grain boundary structure of the R-TM-B system magnet which becomes most, and some relation from activity rare earth elements and iron chemically. Because, [Example] which is because the effectiveness of this invention does not arise in a SmCo magnet

(Example 1)

Nd (Fe<sub>0.70</sub>Co<sub>0.2</sub>B<sub>0.07</sub>Ga<sub>0.03</sub>)<sub>6.5</sub> -- the alloy of a presentation was produced by the arc dissolution and coarse grinding of the obtained ingot was carried out by the stamp mill and the disc mill. It pulverized with the jet mill, using N<sub>2</sub> gas as tumbling media, and pulverizing powder with a grinding grain size of 3.5 micrometers (FSSS) was obtained. Horizontal magnetic field shaping (the press direction and the direction of a magnetic field intersect perpendicularly) of the obtained raw material powder was carried out all over the magnetic field of 15KOe(s). 2t /of compacting pressure was [ cm ] 2. This Plastic solid was sintered in the vacuum in 1090 degree-Cx 2 hours. The sintered compact was cut down in 18x10x6mm dimension, after carrying out heating maintenance subsequently to under [ of 900 degrees C ] the formation of argon \*\*\*\* for 1 hour, it quenched, and it held for 1 hour at the argon ambient atmosphere furnace which held temperature at 600 degrees C. That about 80 micrometers of whose damaged layers of the sample before this heat treatment were was decreasing to 30 micrometers after heat treatment.

In this way, the following surface treatment was performed by making a thing [ not continuing not performing distorted picking heat treatment for the obtained sample ] into the example of a comparison.

That is, after degreasing and carrying out acid washing of said test piece with Freon, various plating shown in the 1st table on a magnet front face as the example which performed mat sulfamic acid nickel plating by the working condition shown in the 1st table, and performed gloss sulfamic acid nickel plating on it, and an example of a comparison was performed.

It turns out that corrosion resistance may be improved remarkably, without degrading magnetic properties in this invention as an example and the example of a comparison are shown in the 2nd table by comparison.

In the 2nd table, as an index which shows oxidation resistance, when said test piece was left for three days in an ambient atmosphere with a temperature [ of 120 degrees C ], and a humidity of 100 degrees C (pressure cooker test (PCT)), oxidation loading, oxide-film thickness, tape peel test, and appearance \*\* of a test piece was chosen. Oxide-film thickness is expressed with the maximum thickness of an oxide film.

A tape peel test observes the existence of HAGASHI of the coat film when sticking and stripping the Scotch tape of marketing with a width of 18mm to the test piece after PCT visually.

In addition, the number of samples took each 40 examples. The numeric value shown in the 2nd table and the 3rd table shows the average of 40 pieces.

第 1 表

	試料 番号	処理	電流密度 (A/dm <sup>2</sup> )	液温 (°C)	処理時間 (時間)	メッキ厚 (μm)
本発明	1	歪取り熱処理あり→無光沢Niメッキ→光沢ニッケルメッキ	1.5	45	2	12
比較例	2	歪取り熱処理なし→無光沢Niメッキ→光沢ニッケルメッキ	1.5	45	2	12
	3	歪取り熱処理あり→光沢Ni	1.5	45	2	12
	4	歪取り熱処理あり→通常Niメッキ	2	50	1	10
	5	歪取り熱処理あり→Cu下地メッキ→通常Niメッキ	下地 1 Ni 2	50 50	0.1 1	1 12

第 2 表

	試料 番号	磁気特性			酸化増量 (mg/cm <sup>2</sup> )	酸化被膜 (μm)	テープ剥離テ スト	外観目視
		Br (KG)	iHc (KOe)	(BH) <sub>max</sub> (MGOe)				
本発明	1	12.50	16.0	35.0	0.04	0	ハガレなし	発錆なし
比較例	2	12.43	15.0	34.2	0.12	0.02	2/40 ハガレ	1/40 発錆
	3	12.45	15.4	34.4	0.10	0.08	3/40 ハガレ	1/40 発錆
	4	12.42	15.6	34.1	0.18	0.06	5/40 ハガレ	2/40 発錆
	5	12.46	15.2	34.6	0.14	0.05	4/40 ハガレ	3/40 発錆

Moreover, the result of having investigated the existence of a pinhole by the ferroxy test (JIS H8617) is shown in the 3rd table. By performing gloss nickel plating shows that an outer layer coat without a pinhole is obtained.

第 3 表

	試料番号	1 cm <sup>2</sup> 当りのはん点数
本発明	1	0
比較例	2	1
	3	2
	4	4
	5	3

The cross-section organization photograph of the R-TM-B system permanent magnet concerning this invention is shown in Figs. 1 and 2 . It is 300 times the scale factor of this. Although a photograph 1 shows the flat part of a sample and a photograph 2 shows the edge corner section of a sample, both, it is uniform thickness and it turns out that the good film without a pinhole and a crack is obtained. Moreover, it is in sight that the damaged layer remains slightly between a raw material and a mat deposit. A certain interlayer is seen in the medium of a mat deposit and a gloss deposit. Since this layer is making the passive state, in this invention, it is thought that the anticorrosion effectiveness is acquired not total of both the effectiveness of there not being only goodness of base adhesion of a mat deposit and a pinhole of a gloss deposit but more than it.

(Example 2)

It was further immersed in the chromic anhydride liquid of the concentration of 6.0g / \*\* (pH=1.3) for 5 minutes at 50 degrees C, the sample obtained in the example 1 was dried by ordinary temperature radiationnal cooling, and chromate treatment was carried out. When it was similarly estimated as the example 1, it was oxidation loading 0.03 mg/cm<sup>2</sup>. Moreover, make cathode and SUS316 material into an anode plate, and a magnet is made to electrodeposit after chromate treatment on the temperature of 29 degrees C, and the conditions for electrical-potential-difference 180 V or 4 minutes, and according to heat curing, crosslinking reaction was made to cause and carried out coagulation

application (electrodeposition coating). Oxidation loading of a sample was 0.01 mg/cm<sup>2</sup> and what has very good corrosion resistance. In addition, although the example showed the example which used the nickel sulfamate bath, effectiveness with the same said also of other plating baths, for example, a watt nickel bath, and a HOUFUTSU ghost nickel bath is acquired. Moreover, the same effectiveness is acquired also in the combination by other metals or alloys other than nickel.

[Effect of the Invention]

According to this invention, by making rare earth and iron into a subject, in a magnet, the corrosion resistance remarkable improvement whose conventional multilevel-metal plating was inadequate can be measured, and the effectiveness of expanding the application of this aperiodic compass remarkably can be attained.

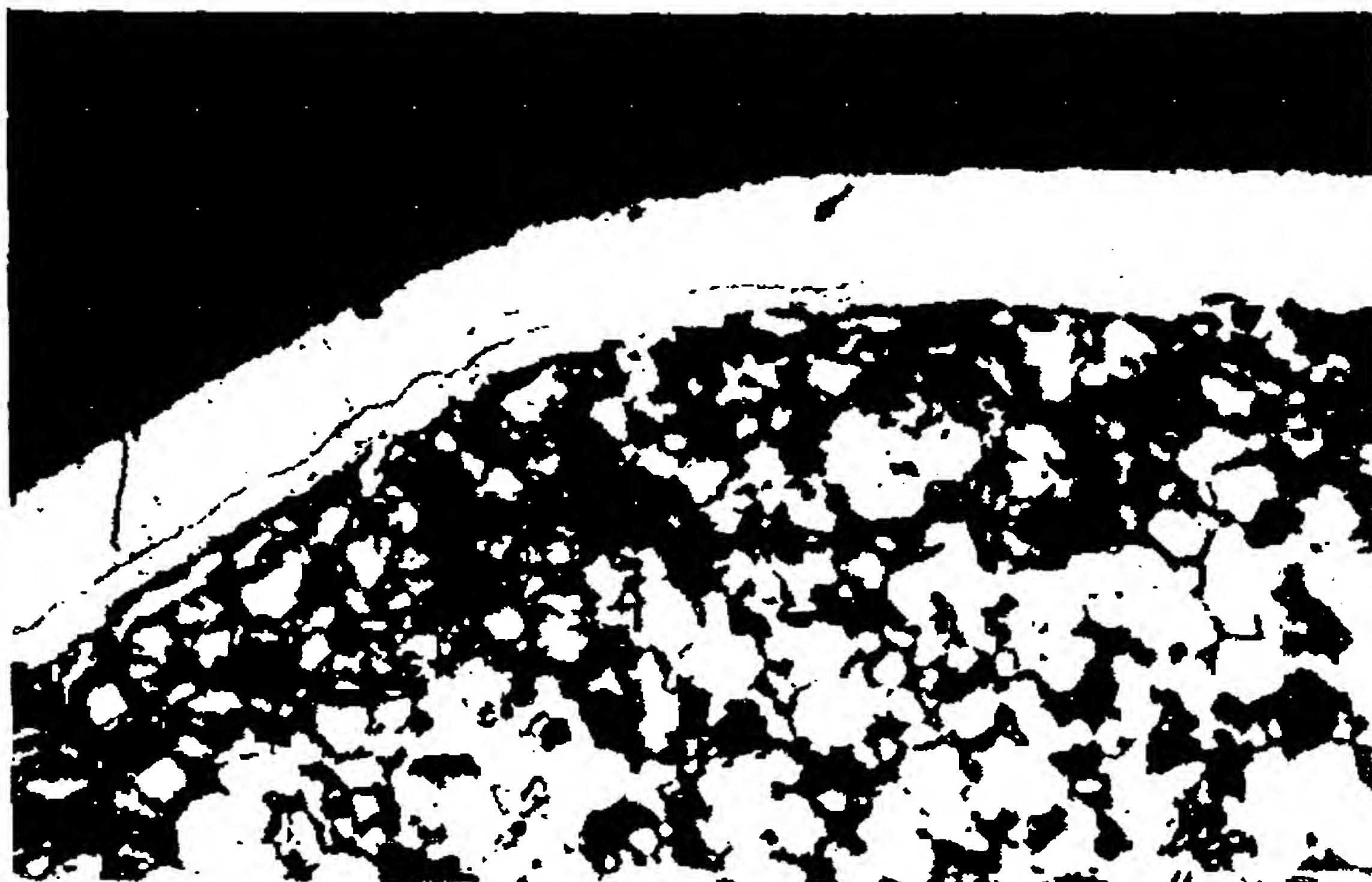
[Brief Description of the Drawings]

Drawing 1 and drawing 2 show the cross-section metal texture photograph by one example of this invention respectively.

[ Drawing 1 ]



[ Drawing 2 ]



Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office